

# 転炉型溶銑脱燐時の上吹き酸素による 酸化鉄生成挙動の基礎検討

松井 章敏\*・鍋島 誠司\*・松野 英寿\*・菊池 直樹\*・岸本 康夫\*

Kinetics Behavior of Iron Oxide Formation under the Condition of Oxygen Top Blowing for  
Dephosphorization of Hot Metal in the Basic Oxygen Furnace

Akitoshi MATSUI, Seiji NABESHIMA, Hidetoshi MATSUNO, Naoki KIKUCHI and Yasuo KISHIMOTO

**Synopsis :** The effects of hot metal temperature, oxygen gas flow rate from a top lance and argon gas flow rate from an injection lance on iron oxide formation and dephosphorization rates in hot metal were investigated with 3 kg- and 200 kg-scale furnaces. The results were summarized as follows.

- 1) Iron oxide formation rate increased with lower hot metal temperature, higher oxygen gas flow rate and lower argon gas flow rate.
- 2) A kinetic model was developed to estimate the iron oxide formation on hot metal, and a mathematical model for hot metal dephosphorization has been made based on the aforementioned model of iron oxide formation and the coupled reaction model.
- 3) Dephosphorization and the formation rate of iron oxide in 200 kg-scale tests agreed well with those were obtained by the mathematical model.
- 4) Oxygen activity at slag/metal interface obtained by the mathematical model agreed with the equilibrium oxygen activity with FeO in slag.
- 5) In the early stage of dephosphorization, the gas flow rate of the bottom blowing need to be lower in order to enhance the iron oxide formation. In the late stage of dephosphorization, that needs to be higher in order to enhance the mass transfer of phosphorus in hot metal.
- 6) Industrial hot metal dephosphorization tests were carried out with a 350 t-scale top and bottom converter. The conditions of top blowing oxygen and bottom blowing nitrogen have been improved by adopting the mathematical model in order to increase the iron oxide content in slag. It has been possible to increase dephosphorization efficiency without fluor spar at lower hot metal temperature (below 1300°C) by improving the blowing conditions.

**Key words :** dephosphorization; hot metal pretreatment; iron oxide formation; mass transfer rate.

## 1. 緒言

鋼材品質要求の厳格化対応や製鋼スラグ発生量削減を目的として、日本では溶銑予備脱燐処理プロセスが広く導入されている。溶銑脱燐処理においては低燐銑の溶製や反応効率向上のため、蛍石が使用されてきた。一方、フッ素の土壌への溶出基準値改正により、フッ素含有スラグの土壌への埋め立て処理が困難となり、溶銑脱燐におけるフッ素レス化（蛍石レス化）が急務となっている。蛍石の脱燐反応への効果については、①CaOの溶融促進、②酸素ポテンシャル増大、③スラグのCa<sup>2+</sup>の活量増大、等が報告されている<sup>1,2)</sup>。このうち①CaOの溶融促進、②酸素ポテンシャル増大、の効果を補うためには脱燐精錬スラグ中の酸化鉄濃度を高めることが有効であり、酸化鉄含有スラグと溶銑中燐の反応に関する種々の研究<sup>3)</sup>が行われてきた。

一方、近年では転炉型設備を用いた溶銑脱燐処理の開発が進められてきた。転炉型脱燐炉の大きな特徴として、高

速送酸を利用した短時間処理が挙げられるが、高速送酸条件下でのスラグ中酸化鉄の生成挙動に関する研究例は少なく、十分な考察が進んでいない。

そこで、本研究では、溶銑に酸素を上吹きした場合の酸化鉄生成に及ぼす溶銑温度、気体酸素供給速度、攪拌ガスの影響について小型実験により調査し、酸化鉄生成挙動に関して速度論的に考察した。さらに、酸化鉄生成挙動の脱燐反応効率への影響を、小型炉による脱燐実験及び脱燐反応モデル解析により検討し、得られた知見を用いて実機転炉型溶銑脱燐の操業条件の最適化を図ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 酸化鉄生成挙動調査3kg規模実験

溶銑に酸素を上吹きした場合の酸化鉄生成挙動を調査することを目的に、高周波誘導炉を用いて3kg実験を行った。主な実験条件をTable 1に、実験水準をTable 2に、実験装

Table 1. Experimental conditions of 3 kg scale experiments.

|               |                  |  |
|---------------|------------------|--|
| Furnace       | Inner diameter   | 0.098m   |
| Metal         | Weight           | 3kg  |
|               | Composition      | Fe-4.6[mass%C]                                       |
|               | Temperature      | 1523~1673K   |
| Top blowing   | Oxygen flow rate | $0.67 \sim 2.3 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ |
|               | Lance diameter   | Single hole, 0.001m                                  |
|               | Lance height     | 0.010~0.050m   |
| Injection gas | Ar flow rate     | $0 \sim 0.2 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$    |
|               | Lance diameter   | Single hole, 0.004m                                  |
|               | Immersion depth  | 0.050m   |
| Flux          | Composition      | CaO/SiO <sub>2</sub> =2                              |
|               | Weight           | 0.090kg  |
|               | Additive method  | Top add. before top blowing                          |

Table 2. Experimental standards of 3 kg scale experiments.

| Exp. No. | Temperature K | Oxygen flow rate $\times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ | Lance height m | Ar flow rate $\times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ |
|----------|---------------|---|----------------|---|
| 1        | 1523          | 1.2   | 0.020          | 0   |
| 2        | 1573          | 1.2   | 0.020          | 0   |
| 3        | 1623          | 1.2   | 0.020          | 0   |
| 4        | 1673          | 1.2   | 0.020          | 0   |
| 5        | 1573          | 0.67  | 0.010          | 0   |
| 6        | 1573          | 1.7   | 0.025          | 0   |
| 7        | 1573          | 2.3   | 0.050          | 0   |
| 8        | 1573          | 1.2   | 0.020          | 0.1   |
| 9        | 1573          | 1.2   | 0.020          | 0.2   |

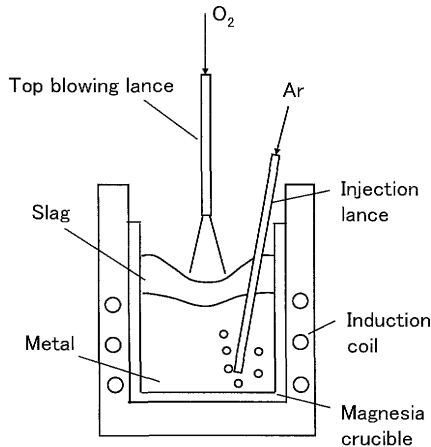


Fig. 1. Experimental apparatus for 3 kg scale experiments.

置概略図を Fig. 1 にそれぞれ示す。実験は内径0.098 mのマグネシアるつぼ内で3 kgの純鉄を溶解し、成分、温度調整後、溶銑上に所定のフラックスを添加し、上吹きランスより送酸を開始した。フラックスは粒径 $1 \times 10^{-3}$  m以下のCaO粉とSiO<sub>2</sub>粉をあらかじめCaO/SiO<sub>2</sub>重量パーセント比が2となるよう混合したものを添加した。上吹きランスは内径0.001 mのアルミナ製の単孔ランスを用い、ランス高さは送酸速度に応じて0.010~0.050 mの範囲で変化させた。溶銑温度は熱電対を用いて実験中連続的に測定し、実験中ほぼ一定の溶銑温度となるよう誘導加熱量を調整した。一部の試験では、溶銑の攪拌の影響を評価するため内径

Table 3. Experimental conditions of 200 kg scale experiments.

|                |                  |   |
|----------------|------------------|---|
| Furnace        | Inner diameter   | 0.40m   |
| Metal          | Weight           | 200kg   |
|                | Temperature      | 1623±10K  |
| Top blowing    | Oxygen flow rate | $2.5 \sim 6.7 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{s}$ |
|                | Lance diameter   | Single hole, 0.0046m                                |
|                | Lance height     | 0.070~0.15m   |
| Bottom blowing | Ar flow rate     | $1.7 \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ |
|                | Bath depth       | 0.23m   |
| Flux           | Composition      | CaO/SiO <sub>2</sub> =4                             |
|                | Weight           | 6kg   |
|                | Additive method  | Top add. before top blowing                         |

Table 4. Experimental standards of 200 kg scale experiments.

| Exp. No. | Time sec. | Oxygen flow rate $\times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{s}$ | Lance height m | Ar flow rate $\times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ |
|----------|-----------|---|----------------|---|
| 1        | 0~600     | 4.2   | 0.10           | 1.7   |
| 2        | 0~240     | 6.7   | 0.15           | 1.7   |
|          | 240~600   | 2.5   | 0.07           | 1.7   |
| 3        | 0~240     | 6.7   | 0.15           | 1.7   |
|          | 240~600   | 2.5   | 0.07           | 5.0   |

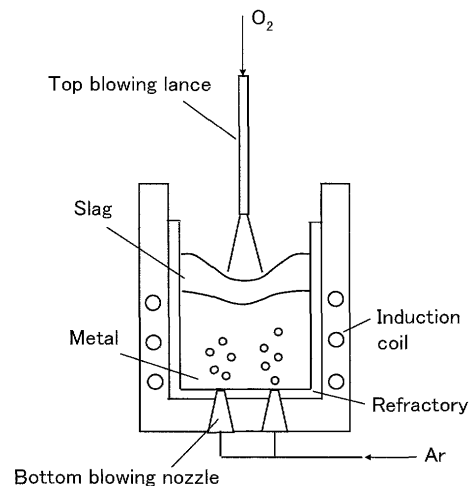


Fig. 2. Experimental apparatus for 200 kg scale experiments.

0.004 mのMgO製ランスを溶銑中に0.050 m浸漬させてアルゴンガスを吹込んだ。溶銑及びスラグ組成の経時変化を調べるため、所定時間毎にメタルサンプルを石英サンプラーにより、スラグサンプルを鉄製スプーンによりそれぞれ採取し分析を行った。採取したスラグサンプルの分析結果より、酸化鉄濃度の経時変化を調査した。

### 2・2 脱磷挙動調査 200 kg 規模実験

酸化鉄生成挙動の脱磷反応効率への影響を検討するために、高周波誘導炉を用いて200 kg脱磷実験を行った。主な実験条件を Table 3 に、実験水準を Table 4 に、実験装置概略図を Fig. 2 にそれぞれ示す。実験は200 kgの純鉄を溶解し、成分・温度を調整した後、溶銑上に所定のフラックスを添加し、上吹きランスより送酸を開始した。フラックスは粒径 $1 \times 10^{-3}$  m以下のCaO粉とSiO<sub>2</sub>粉をあらかじめ

CaO/SiO<sub>2</sub>重量パーセント比が4となるよう混合したものを添加した。上吹きランスは内径0.0046mの水冷単孔ランスを用い、ランス高さは実験条件に応じて0.07~0.15mの範囲で変化させた。実験中適宜、測温プローブにより溶銑温度を測定し、1623±10Kとなるよう誘導加熱量を調整した。実験中は底吹き羽口よりアルゴンガスを導入し、溶銑を攪拌した。実験No. 1の送酸速度、底吹き流量を基準として、実験No. 2は前半の送酸速度を高めた水準とし、実験No. 3は更に後半の底吹き流量を増加させた水準とした。溶銑及びスラグ組成の経時変化を調べるため、所定時間毎にメタルサンプル及びスラグサンプルを採取し分析を行った。採取したサンプルの分析結果より、脱磷挙動等を調査した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化鉄生成挙動

実験時の、溶銑温度、溶銑中[*mass%*C]、及びスラグ組成の経時変化の一例をFig. 3に示す。実験中、溶銑温度はほぼ一定で制御できており、溶銑中[*mass%*C]は送酸量に伴い減少した。また、スラグ塩基度(*mass%* CaO)/(*mass%* SiO<sub>2</sub>)はほぼ一定となっていることが分かる。なお、本実験のスラグ系は厳密にはFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系であるが、本実験における(*mass%* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はいずれの水準においても10 *mass%*前後であったことから、以降の解析ではFe<sub>t</sub>O=FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として取り扱った<sup>4)</sup>。

溶銑温度、上吹き送酸速度、及び吹込みアルゴンガス流量を変化させた際の、スラグ中(*mass%* Fe<sub>t</sub>O)の経時変化をそれぞれFig. 4~6に示す。なお、図中の実線は後述する酸化鉄生成モデルによる計算値である。いずれの条件におい

ても(*mass%* Fe<sub>t</sub>O)は送酸開始後240~300秒まで急増し、その後ほぼ一定の値を示した。

Fig. 4に示すように、1523~1673Kの範囲においては、溶銑温度が低いほど到達する(*mass%* Fe<sub>t</sub>O)の濃度が大きくなった。

また、上吹き送酸速度の影響についてはFig. 5に示すように、送酸速度の増加に伴い(*mass%* Fe<sub>t</sub>O)の濃度は大きくなった。スラグ中酸化鉄濃度を高めるためには送酸速度の増加が有効であることが分かる。

さらに、吹込みアルゴンガス流量の影響についてはFig. 6に示すように、アルゴンガス流量を多くするほど到達の

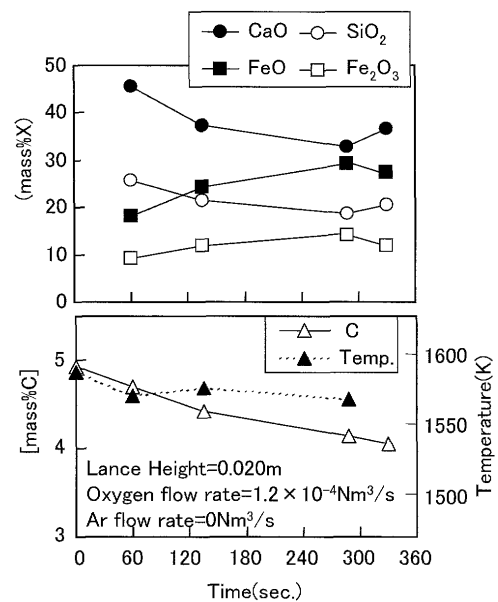


Fig. 3. Typical changes in hot metal temperature, [wt% C] and slag composition over time.

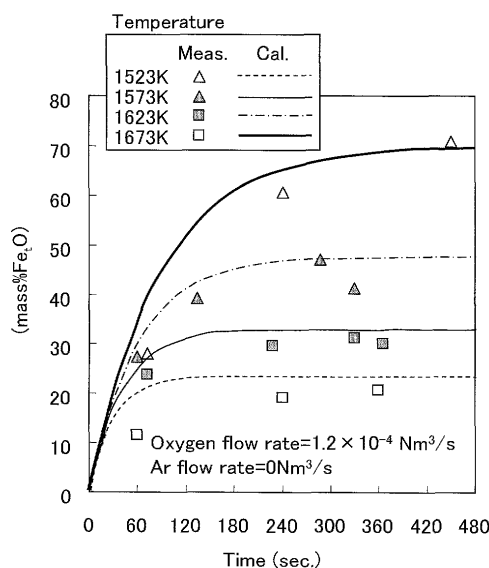


Fig. 4. Effect of metal temperature on temporal change of iron oxide concentration in slag (3 kg scale experiment).

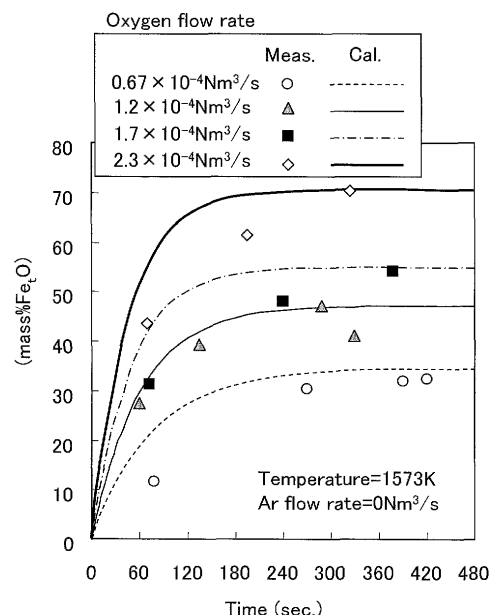


Fig. 5. Effect of oxygen flow rate on temporal change of iron oxide concentration in slag (3 kg scale experiment).

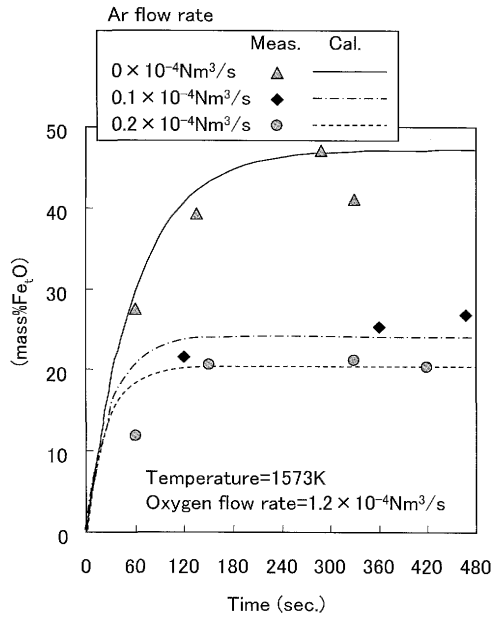


Fig. 6. Effect of injection Ar flow rate on temporal change of iron oxide concentration in slag (3 kg scale experiment).

Table 5. Composition of hot metal and slag at 200 kg scale experiments.

| Exp. No. |         | Composition of hot metal (mass%) |      |      |       | Composition of slag (mass%) |                  |      |                                |
|----------|---------|----------------------------------|------|------|-------|-----------------------------|------------------|------|--------------------------------|
|          |         | C                                | Si   | Mn   | P     | CaO                         | SiO <sub>2</sub> | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1        | Initial | 4.52                             | 0.12 | 0.18 | 0.137 |                             |                  |      |                                |
|          | Final   | 3.25                             | 0    | 0.03 | 0.031 | 39.9                        | 14.5             | 30.8 | 11.2                           |
| 2        | Initial | 4.48                             | 0.1  | 0.13 | 0.133 |                             |                  |      |                                |
|          | Final   | 3.23                             | 0    | 0.02 | 0.029 | 47.7                        | 17.4             | 23.5 | 7.62                           |
| 3        | Initial | 4.45                             | 0.11 | 0.14 | 0.136 |                             |                  |      |                                |
|          | Final   | 3.21                             | 0    | 0.02 | 0.019 | 51.0                        | 18.2             | 18.3 | 8.29                           |

(mass% Fe<sub>2</sub>O)の濃度が低下した。これは浴が攪拌されることによって溶銑[C]による酸化鉄の還元反応が促進されるためと考えられる。

### 3・2 脱磷挙動

各実験の実験前後の溶銑成分及び実験後のスラグ組成をTable 5に、メタル中磷濃度及びスラグ中(mass% Fe<sub>2</sub>O)の経時変化をそれぞれFig. 7, 8に示す。なお、図中に示す実線は後述する酸化鉄生成モデル及び脱磷反応モデルによる計算値である。実験No. 1に対して、前半の送酸速度を増加させた実験No. 2では初期の脱磷速度が大きくなったものの600秒後の到達磷濃度はほぼ同等であった。一方、前半の送酸速度を増加させ、且つ後半の攪拌ガス流量を増加させた実験No. 3では、初期の脱磷速度が大きく、600秒後の到達磷濃度も低くなった。

## 4. 考察

### 4・1 酸化鉄生成モデル

以下に示す酸化鉄生成モデルにより、前述の酸化鉄生成挙動調査3kg規模実験結果における各因子の影響の定量化

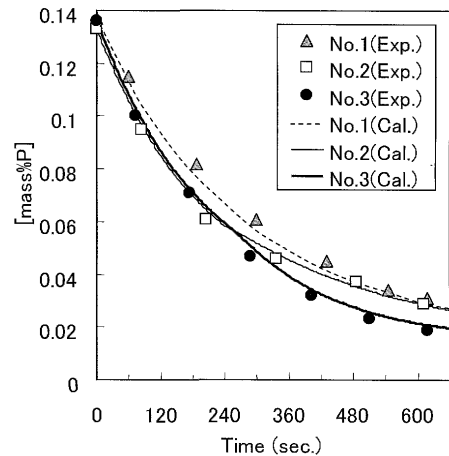


Fig. 7. Behavior of dephosphorization (200 kg scale experiment).

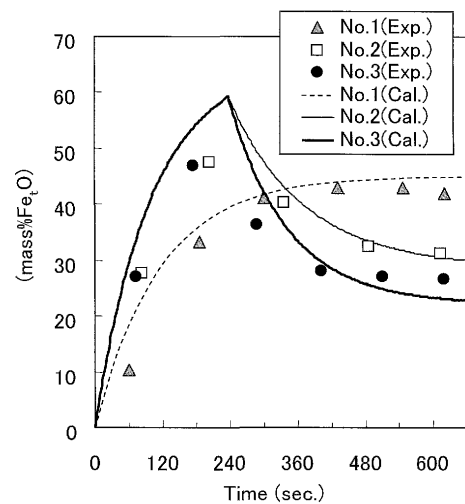


Fig. 8. Behavior of temporal change of iron oxide concentration in slag (200 kg scale experiment).

を試みた。スラグ中酸化鉄は上吹き送酸により生成され、生成された酸化鉄が溶銑中[C]との反応により還元される。酸化鉄の還元がスラグ中酸化鉄の物質移動律速であるとすると、酸化鉄生成の速度式は、酸化鉄の還元と生成のバランスより(1)式で表される。

$$\frac{d(\text{Fe}_t\text{O})}{dt} = -\frac{k_s A}{V_s} \{(\text{Fe}_t\text{O}) - (\text{Fe}_t\text{O})_e\} + \alpha \cdot F_{\text{O}_2} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $A$ ：反応界面積（浴表面断面積）[m<sup>2</sup>],  $F_{\text{O}_2}$ ：上吹き酸素流量[Nm<sup>3</sup>/s/ton-flux],  $k_s$ ：スラグ中物質移動係数[m/s],  $V_s$ ：フラックス体積[m<sup>3</sup>],  $(\text{Fe}_t\text{O})_e$ ：平衡酸化鉄濃度（高[C]濃度では0）[mass%]である。なお、(1)式中 $\alpha$ は上吹き送酸による鉄の酸化効率を表す定数であり、後述するように実験結果とのフィッティングにより算出した。(1)式を積分して(2)式を得る。

$$(\text{Fe}_i\text{O}) = \frac{1}{(k_s A / V_s)} \left[ \left\{ \frac{k_s A}{V_s} (\text{Fe}_i\text{O})_i - \alpha \cdot F_{\text{O}_2} \right\} \times \exp\left(-\frac{k_s A}{V_s} t\right) + \alpha \cdot F_{\text{O}_2} \right] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $t$ ：時間[s]， $(\text{Fe}_i\text{O})_i$ ：初期酸化鉄濃度 [mass%] である。

平沢ら<sup>5,6)</sup>はガス攪拌浴のスラグ-メタル間反応における攪拌動力 $\epsilon$ とメタル側物質移動係数 $k_m$ の関係； $k_m \propto (\epsilon/d_c^2)^{0.5}$ を提示しており、 $k_m$ と $\epsilon$ の関係は多くの研究者により報告されている。一方、スラグ側物質移動係数 $k_s$ について定量的な報告は非常に少ない。そこで本研究者らは、スラグ側物質移動係数 $k_s$ も攪拌動力 $\epsilon$ に依存すると仮定し、スラグ側物質移動係数を攪拌動力の関数； $k_s \propto \epsilon^r$ とおいた。攪拌動力は上吹き送酸による攪拌動力 $\epsilon_{\text{top}}[\text{W}/\text{m}^3]$ と吹込みガスによる攪拌動力 $\epsilon_{\text{bot}}[\text{W}/\text{m}^3]$ の和とした。更に、温度依存性についてはアレニウス型でおき、活性化エネルギーには $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系スラグ中のFeの拡散に対する値 $155\text{kJ}/\text{mol}^{7)}$ を用いることとした。これらの仮定に基づいて、(2)式中 $k_s$ を(3)式のように、温度依存性と溶銹内の攪拌動力を考慮した式として評価した。

$$k_s = B \cdot \exp\left(-\frac{155000}{RT}\right) \cdot (\epsilon_{\text{top}} + \epsilon_{\text{bot}}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $R$ ：気体定数(=8.314J/(mol·K))， $r$ ：定数， $T$ ：温度[K]である。(3)式中の $B$ はフィッティングパラメータとして、実験結果と一致するよう定めた。

上吹き送酸による攪拌動力 $\epsilon_{\text{top}}[\text{W}/\text{m}^3]$ は甲斐ら<sup>8)</sup>による次の報告式を用いて評価した。

$$\epsilon_{\text{top}} = \frac{0.137 \cos \theta}{V_m} \cdot \frac{Q_{\text{O}_2} N}{\lambda^2 D^3 h} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $D$ ：上吹きノズル径[m]， $h$ ：ランス高さ[m]， $N$ ：ガス分子量， $Q_{\text{O}_2}$ ：上吹き送酸流量 $[\text{Nm}^3/\text{s}]$ ， $V_m$ ：メタル体積 $[\text{m}^3]$ ， $\theta$ ：上吹きノズル傾角[deg.]， $\lambda$ ：上吹きノズル孔数である。

また、吹込みガスによる攪拌動力 $[\text{W}/\text{m}^3]$ はSundberg<sup>9)</sup>の報告式を用いて評価した。

$$\epsilon_{\text{bot}} = \frac{372QT}{V_m} \cdot \left\{ 1 - \frac{273}{T} + \ln\left(1 + \frac{Z}{1.48}\right) \right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $Q$ ：吹込みガス流量 $[\text{Nm}^3/\text{s}]$ ， $Z$ ：吹込み深さ[m]である。

なお、メタル及びスラグの密度はそれぞれ7000  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ ，3000  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ で一定とした。上記のモデルによる計算において定数 $B$ ， $r$ ， $\alpha$ を実験値と一致するよう定めた結果、

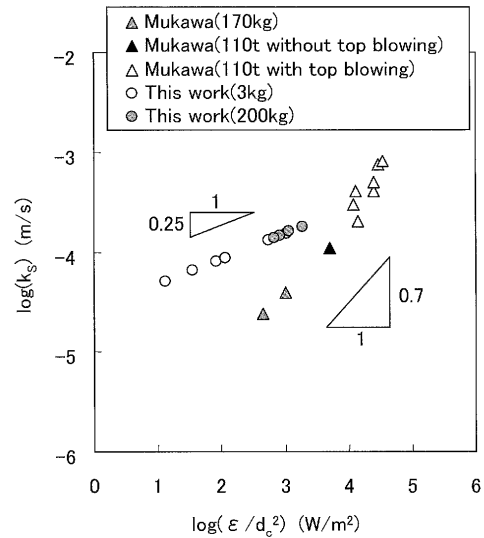


Fig. 9. Relationship between  $\log k_s$  and  $\log(\epsilon/d_c^2)$ .

$B=1.7$ ， $r=0.25$ ， $\alpha=0.6$ となった。

酸化鉄生成モデルにより求めた計算値をFig. 4~6中の実線で示す。本モデルはいずれの実験水準に対しても酸化鉄の生成挙動を良く再現しており、酸化鉄の生成・還元挙動を定量化することができた。

ここで、スラグ側物質移動係数と攪拌動力の関係について考察する。3kg規模実験及び200kg規模実験における $\log k_s$ と $\log(\epsilon/d_c^2)$ の関係をFig. 9に示す。 $\epsilon[\text{W}]$ は前述の(4)，(5)式より算出される攪拌動力の和とし、 $d_c$ は浴直径[m]を用いた。また、図中には務川ら<sup>10)</sup>による報告値 ( $k_m/k_s$ の値を用いてメタル側物質移動係数からスラグ側物質移動係数を算出。温度依存性は(3)式に基づき1300°Cに補正)も併記した。務川らの結果では $\log k_s$ と $\log(\epsilon/d_c^2)$ の関係は0.7程度の傾きを有しているのに対して、本結果の傾きは0.25であり差異が生じている。詳細については更なる検討を必要とするが、定性的には溶銹-スラグ系反応においては浴攪拌によるスラグの溶銹への巻き込みあるいは溶銹へのスラグの巻き込みによる反応界面積が増加すると考えられ、 $\epsilon$ の増加による反応界面積の増加分が実験スケールにより異なる可能性があるとして推定される。反応界面積の正確な評価については今後の検討課題である。

#### 4・2 脱磷モデル

上述の酸化鉄生成モデルから脱磷モデルの構築を検討した。従来報告されている脱磷モデルの代表的なものとして、大口ら<sup>11)</sup>により提唱されている競合反応モデルが挙げられる。競合反応モデルは、各成分のメタル/スラグ間の反応をメタル及びスラグ側物質移動の混合律速とし、各物質の定常状態を仮定して酸素のマスマランスにより反応界面の酸素活量を決定し、各成分の経時変化を算出するモデルである。脱磷反応において、反応界面における酸素活量を決定するうえで、スラグ中酸化鉄濃度の定量化が非常に重要と考えられる。そこで、本報告では、スラグ中酸化鉄濃度

を上述の酸化鉄生成モデルにより直接的に求め、競合反応モデルと組み合わせることで脱磷モデルの構築を検討した。競合反応モデルの適用にあたり、以下の仮定を置いた。

- ①反応はメタル、スラグ両相の物質移動を律速段階
- ②スラグ/メタル反応界面での化学反応は十分速い
- ③COガス発生速度は界面でのCO過飽和度に比例
- ④反応界面の酸素ポテンシャルはすべて共通

本報告においては、(6)式及び(7)式の反応について考慮する。

$$[X]+n \cdot [O]=(XO_n) \dots\dots\dots(6)$$

$$[C]+[O]=CO \dots\dots\dots(7)$$

ここで、(6)式中のXはSi, Mn, P, Feであり、nは反応次数である。これらの界面での平衡関係を仮定すると、次の式が成り立つ。

$$E_X = \frac{(\%XO_n)^*}{[\%X]^* a_O^{*n}} = \frac{100CN_{XO_n} f_X K_X}{\rho_S \gamma_{XO_n}} \dots\dots\dots(8)$$

$$E_C = \frac{P_{CO}^*}{[\%C]^* a_O^*} = f_C K_C \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 $a_O$ ：酸素活量、 $C$ ：スラグの単位体積当りのモル量[mol/cm<sup>3</sup>]、 $E_X$ ：各成分の有効平衡定数、 $f_X$ ：各成分のヘンリー基準の活量係数、 $K_X$ ：各成分の酸化反応の平衡定数、 $N_{XO_n}$ ：各酸化物の分子量、 $P_{CO}$ ：CO分圧[atm]、 $\rho_S$ ：スラグ密度[g/cm<sup>3</sup>]、 $\gamma_{XO_n}$ ：各酸化物のラウール基準の活量係数であり、添え字の\*はスラグ/メタル界面を表す。界面酸素活量 $a_O^*$ は(10)式で定義される。

$$a_O^* = f_O [\%O]^* \dots\dots\dots(10)$$

一方、(6)式及び(7)式の各反応における反応速度 $J_X$  [mol/cm<sup>2</sup>/s]は(11)~(13)式で表される。

$$J_X = F_X \{[\%X] - [\%X]^*\} = F_{XO_n} \{(\%XO_n)^* - (\%XO_n)\} \dots\dots\dots(11)$$

$$J_C = F_C \{[\%C] - [\%C]^*\} = G_{CO} (P_{CO}^*/P_{CO} - 1) \dots\dots\dots(12)$$

$$J_O = F_O \{[\%O] - [\%O]^*\} \dots\dots\dots(13)$$

ここで、 $F_X$ 、 $F_{XO_n}$ は各成分、酸化物の修正物質移動係数であり(14)、(15)式で表される。

$$F_X = \frac{k'_m \rho_m}{100N_X} \dots\dots\dots(14)$$

$$F_{XO_n} = \frac{k'_s \rho_s}{100N_{XO_n}} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 $k'_m$ 、 $k'_s$ ：メタル及びスラグ側物質移動係数[cm/s]、 $G_{CO}$ ：現象論的反應速度定数(CO過飽和度) [mol/cm<sup>2</sup>/s]、 $N_X$ ：成分Xの分子量、 $\rho_m$ ：メタル密度[g/cm<sup>3</sup>]である。

各成分の反応が定常的に進行する時、次の酸素バランス式が成立する。

$$2J_{Si} + J_{Mn} + 2.5J_P + J_{Fe} + J_C - J_O - 2G_{O_2} = 0 \dots\dots\dots(16)$$

ここで、 $G_{O_2}$ は単位面積当りの酸素供給速度[mol/cm<sup>2</sup>/s]であり、単位換算及び酸素効率を考慮して、本研究では(17)式を用いて求めた。

$$G_{O_2} = \frac{\alpha}{(2N_{FeO}/22.4/10)} \cdot \frac{F_{O_2} W_{flux}}{0.0224} \cdot \frac{1}{A \times 10^4} \dots\dots\dots(17)$$

ここで、 $A$ ：反応界面積(浴表面断面積) [m<sup>2</sup>]、 $F_{O_2}$ ：上吹き酸素流量[Nm<sup>3</sup>/s/t-flux]、 $N_{FeO}$ ：FeO分子量、 $W_{flux}$ ：フラックス重量[t]、 $\alpha$ ：(2)式における定数(=0.6)である。ここで、 $\alpha$ について説明する。200kg規模実験においては[Si]及び[Mn]といった成分が含有されている。しかし、[mass% Si]及び[mass% Mn]の値はさほど高くなく、Si=0.1 mass%であれば0.8 Nm<sup>3</sup>/t、Mn=0.15 mass%であれば0.3 Nm<sup>3</sup>/t程度の酸素消費量であり、投入酸素量に対して約5%程度であることから、200kg規模実験においても3kg規模実験と同様に0.6を用いた。(8)~(15)、(17)式を(16)式に代入して、反応界面酸素活量 $a_O^*$ が決定され、各成分の濃度変化が計算できる。

本モデルを用いて200kg規模脱磷実験のNo. 1~3について計算を行った。計算のフローチャートをFig.10に、計算に用いた各物性値等をTable 6に示す。

$k'_s$ は(3)式により求まる $k_s$ をcm/sに単位換算したものをを用いた。 $k'_m$ は北村ら<sup>12)</sup>により報告されている(18)式の関係を用いた。

$$\log k'_m = 1.98 + 0.5 \log(\epsilon' \cdot Z^2/d_c) - (125000/RT)/2.3 \dots\dots\dots(18)$$

ここで、 $\epsilon'$ は攪拌動力であり、(4)、(5)式より得られる攪拌動力の和をW/tに単位換算したものである。また、 $Z$ ：浴深[m]、 $d_c$ ：浴直径[m]、 $R$ ：気体定数(=8.31 J/mol/K)、 $T$ ：温度[K]である。メタル及びスラグ密度はそれぞれ7g/cm<sup>3</sup>、3g/cm<sup>3</sup>とし、温度は1350°Cとした。スラグの単位体積当りのモル量 $C$ は大口ら<sup>11)</sup>の報告同様0.035 mol/cm<sup>3</sup>とした。ヘンリー基準の活量係数及び平衡定数は熱力学データ<sup>13)</sup>を用いて算出した。なお、 $f_O$ に関しては $J_O$ への影響が小さいことから $f_O=1$ とし、[P]の平衡定数についてはTurkdogan<sup>14)</sup>の報告している(19)式を用いた。



$$\log K_P = \frac{21740}{T} - 16.5 \dots\dots\dots(19)$$

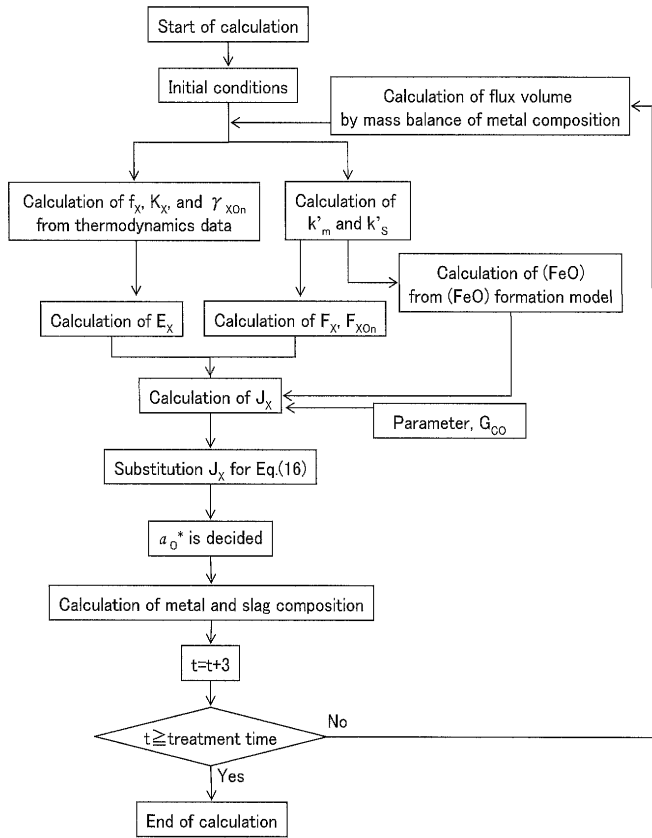


Fig. 10. Calculation steps for dephosphorization model.

Table 6. Calculation data for dephosphorization model.

|  |                        |                      |
|--|------------------------|----------------------|
| Mass transfer coefficient of slag, $k'_s$  | cm/s                   | From Eq.(3)          |
| Mass transfer coefficient of metal, $k'_m$ | cm/s                   | From Eq.(18)         |
| Metal density, $\rho_m$                    | g/cm <sup>3</sup>      | 7                    |
| Slag density, $\rho_s$                     | g/cm <sup>3</sup>      | 3                    |
| Temperature, $T$                           | K                      | 1623                 |
| Total molar concentration in slag, $C$     | mol/cm <sup>3</sup>    | 0.035                |
| Oxygen activity coefficient, $f_o$         |                        | 1                    |
| Partial pressure of CO gas, $P_{CO}$       | atm                    | 1                    |
| Phenomenological rate parameter, $G_{CO}$  | mol/cm <sup>2</sup> /s | $8.0 \times 10^{-7}$ |

ラウール基準の活量係数  $\gamma_{XO}$  は萬谷<sup>15)</sup>により提唱されている正則溶体モデルを用いて、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系にて算出した。P<sub>CO</sub>は1 atmとし、G<sub>CO</sub>をパラメータとして各実験結果の[C]濃度推移にフィッティングした結果、G<sub>CO</sub>は $8.0 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup>/sとなった。計算時間は3秒毎とし、その他の計算条件は実験水準に従った。計算過程において、メタル成分変化に伴うフラックス量増分はマスバランスによって計算し、バルクの酸化鉄濃度は(2)式より得られる値を用いた。

200 kg規模脱磷実験の各水準に対して、上述のモデルを用いて計算した結果をFig. 7, Fig. 8中の実線で示す。いずれの水準に対しても本モデルは実験値と良く一致しており、脱磷挙動の定量化が可能となった。

ここで、 $k'_m$ と $k'_s$ について考える。本研究において導出された $k'_s \propto \varepsilon^{0.25}$ の関係と(18)式の $k'_m \propto \varepsilon^{0.5}$ の関係から、

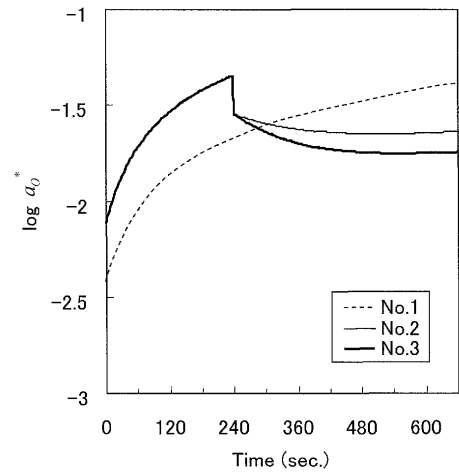


Fig. 11. Change in calculated oxygen activity of slag/metal interface.

$k'_m/k'_s \propto \varepsilon^{0.25}$ の関係となる。務川ら<sup>10)</sup>は $k'_m/k'_s$ は攪拌力に依存せず一定であると報告しており、本研究と相違が生じる。そこで、本研究の計算により得られた $k'_m/k'_s$ を各水準で確認したところ、実験No. 1~3における $k'_m/k'_s$ は5.7~7.1の範囲であった。務川らの報告においても $k'_m/k'_s$ の比は9.5~11の範囲となっており、その絶対値に差異はあるものの、ほぼ同程度のばらつき範囲である。したがって、本研究においても $k'_m/k'_s$ はほぼ一定であると捉えることができ、務川らの知見とおおむね一致していると考えられるが、 $k'_m/k'_s$ の物理的意味等については今後更なる考察が必要である。

実験No. 1~3の計算における界面酸素活量 $a_0^*$ の経時変化をFig.11に示す。熱力学データ<sup>13)</sup>から計算されるFe-O平衡で決まる酸素活量は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 程度であり、またC-O平衡で決まる酸素活量は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度であることから、界面酸素活量はFe-O平衡で決まる酸素活量と比較的近く、伊藤ら<sup>1)</sup>の報告との一致を得た。界面酸素活量はスラグ中酸化鉄濃度に強く影響されると考えられ、脱磷効率向上に対してスラグ中酸化鉄濃度を制御することは非常に重要であると思われる。

次に、0~240秒における界面酸素活量の平均値と脱磷速度 $K_1$  (mass%/s)の関係をFig.12に、240秒以降におけるメタル側物質移動係数 $k'_m$  ((18)式より算出)と脱磷速度定数 $K_2$  (1/s)の関係をFig.13に示す。なお、 $K_1$ 及び $K_2$ は以下の式により200 kg脱磷実験結果から算出した。

$$K_1 = \frac{[\text{mass}\%P]_0 - [\text{mass}\%P]_1}{t_0 - t_1} \dots\dots\dots(20)$$

$$K_2 = \frac{1}{t_f - t_1} \cdot \ln \frac{[\text{mass}\%P]_f}{[\text{mass}\%P]_1} \dots\dots\dots(21)$$

ここで、添え字は0：イニシャル、1：イニシャルを含めて3本目のサンプル採取時、 $f$ ：ファイナル、の時間 $t$  (s)及び[P]濃度[mass%]を示している。脱磷速度を前半と後

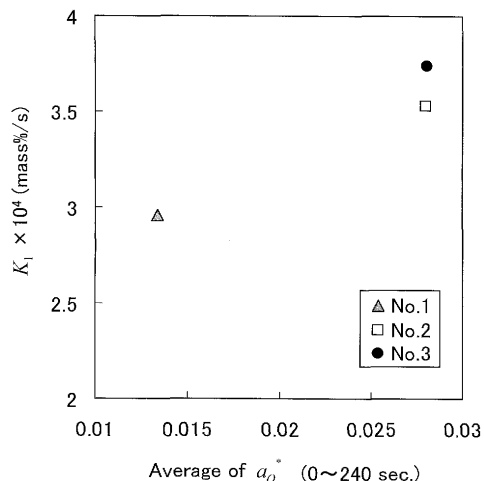


Fig. 12. Relationship between average of  $a_0^*$  and  $K_1$  (0~240 s).

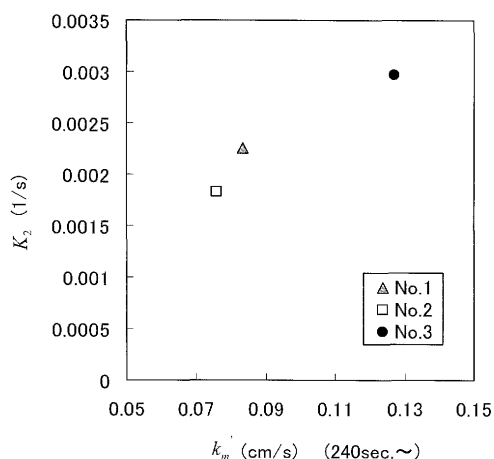


Fig. 13. Relationship between  $k'_m$  and  $K_2$  (240 s~).

半とで異なる式で評価した理由としては、脱磷挙動を解析すると、前半の0~240秒においては0次反応速度式で整理でき、後半の240秒以降については1次反応速度式で整理することができたためである。

初期送酸速度を高めた実験No. 2とNo. 3において、初期の界面酸素活量が増加し、脱磷速度 $K_1$ が高くなっていることが分かる。また、末期の底吹き流量を増加させた実験No. 3において、メタル側物質移動係数 $k'_m$ が大きく、脱磷速度定数 $K_2$ が高くなっていることが分かる。以上の結果より、脱磷効率向上のためには、初期高送酸流量により早期にスラグ中酸化鉄濃度を高めて界面酸素活量を増加させ、末期は底吹き流量増加により[P]の物質移動速度を確保することが有効であると考えられる。

#### 4.3 350 Ton規模実転炉における吹錬条件改善

JFEスチール西日本製鉄所福山地区の350 Ton規模の実転炉にて脱磷処理実験を行った。前節までで得られた知見より、スラグ中酸化鉄濃度を高めるべく、次のような吹錬条件の変更を行った。

- ① 上吹き酸素流量を20%アップ

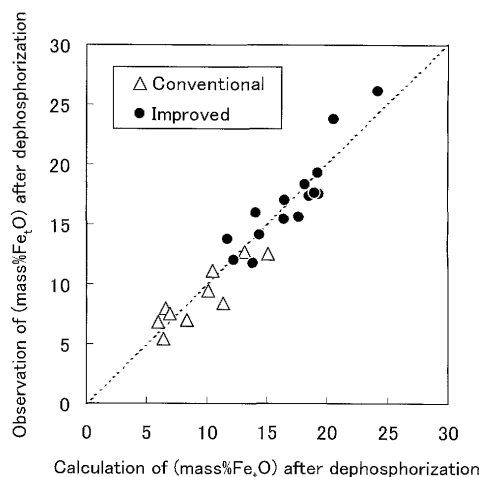


Fig. 14. Comparison of iron oxide concentration in slag after dephosphorization.

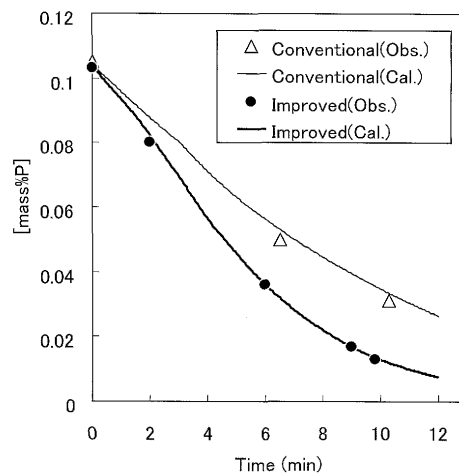


Fig. 15. Changes in phosphorus content in hot metal in industrial plant.

- ② 上吹き酸素による攪拌動力を65%低減
- ③ 吹錬前半の底吹き攪拌動力を25%低減
- ④ 吹錬後半の底吹き攪拌動力は従来と同等

この中で、上吹き攪拌動力及び底吹き攪拌動力については(4)式と(5)式より評価した。上吹きの攪拌動力低減は上吹きランスのスロート径拡大により行い、吹錬前半の底吹き攪拌動力低減は底吹きガス流量を減らすことで実現した。本研究により得られた酸化鉄生成モデルと脱磷モデルを用いて実転炉での挙動解析を行った。解析にあたり、スラグ側物質移動係数の攪拌力依存性に関わる(3)式中の係数 $r$ については、本小型実験にて求められた0.25を用いた。

酸化鉄生成モデルにより予測される吹錬終了後の(mass%Fe<sub>2</sub>O)と、吹錬終了後に採取したスラグサンプルの(mass%Fe<sub>2</sub>O)分析値をFig.14に示す。モデルにより予測される酸化鉄濃度は実際の分析値と良い一致を示した。また、吹錬条件を改善したことにより(mass%Fe<sub>2</sub>O)が上昇していることが分かる。



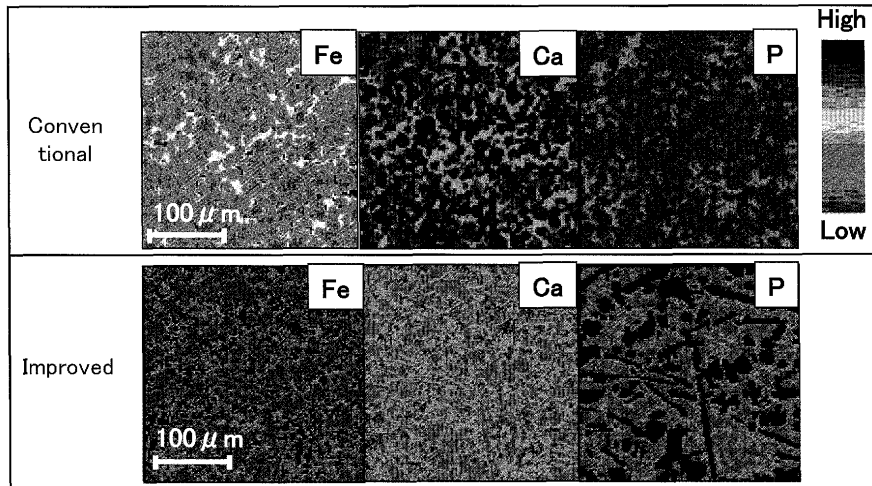


Fig. 16. EPMA mapping image of dephosphorization slag.

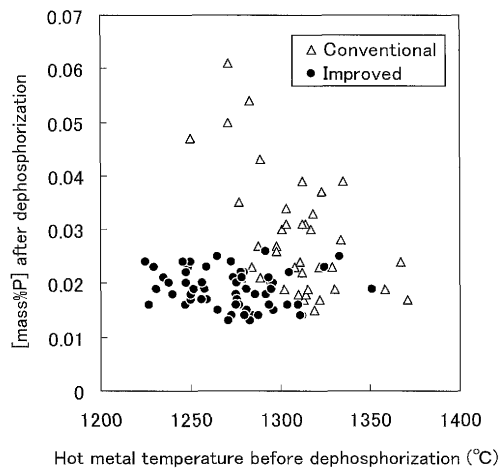


Fig. 17. Relationship between hot metal temperature before dephosphorization and phosphorus content in hot metal after dephosphorization.

Fig.15に脱磷挙動を示す。吹錬条件を変更することにより、脱磷速度が向上し、処理後[P]濃度が低減した。また図中には先述した脱磷モデルによる計算線を併記したが、モデルは脱磷挙動を良く表せている。

Fig.16に脱磷処理後のスラグサンプルのEPMA分析結果を示す。従来の吹錬条件では、CaOの固相が析出し、CaO相への[P]の濃縮が認められないのに対して、改善した吹錬条件においては、CaO-FeO系の溶融層を形成し、溶融CaO相に[P]が濃縮していることが分かる。

Fig.17にホタル石レス条件での脱磷処理前の溶銑温度と脱磷処理後の磷濃度の関係を示す。改善前においては、処理前溶銑温度が1300°Cを下回るような場合に処理後磷濃度が悪化する傾向が見られていた。これは低温のためCaOの滓化不足に陥ったものと考えられる。吹錬条件改善後は、スラグ中酸化鉄濃度を十分に高めることができ、その結果、低温溶銑に対しても処理後磷濃度を安定させることが可能となったと考えられる。

## 5. 結言

酸化鉄生成挙動調査及び脱磷実験の結果から反応速度論的検討を行い以下の結論を得た。

(1) 3kg規模小型実験により、酸化鉄生成挙動に及ぼす溶銑温度、送酸速度、攪拌ガス流量の影響を調査した。スラグ中酸化鉄を多量に生成させるには、低溶銑温度、高送酸速度、低攪拌ガス流量の条件が有利である。

(2) 酸化鉄生成挙動調査から、酸化鉄生成モデルを構築し、更に競合反応モデルと組み合わせることで溶銑脱磷モデルを構築した。脱磷モデルから得られる計算値は200kg規模実験における脱磷挙動と良く一致した。

(3) 脱磷実験及び脱磷モデルより、脱磷速度を高めるには、初期高速送酸且つ末期強攪拌の条件が有効であることが分かった。初期高速送酸により吹錬初期の酸化鉄濃度が増加し、末期強攪拌により低磷濃度域での物質移動速度増大が可能となるためと考えられる。

(4) 脱磷モデルにより得られるスラグ/メタル界面の酸素活量はFe-O平衡で決まる酸素活量と近い値となった。界面酸素活量はスラグ中酸化鉄濃度に依存すると考えられ、スラグ中酸化鉄濃度の制御により脱磷速度を増大できる可能性があることが分かった。

(5) 小型実験で得られた知見を基に実炉の吹錬条件を改善し、ホタル石レス条件で脱磷処理前の溶銑温度が1300°Cを下回るような場合においても安定して低磷銑を溶製することが可能となった。

## 文 献

- 1) K.Ito and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1747.
- 2) Y.Kawai, H.Nakamura, K.Kawakami, A.Ishizaka and T.Ebisawa: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1755.
- 3) P.Wei, M.Sano, M.Hirasawa and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 878.
- 4) S.Ban-ya and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1809.
- 5) M.Hirasawa, K.Mori, M.Sano, A.Hatanaka, Y.Shimatani and

- Y.Okazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1343.
- 6) M.Hirasawa, K.Mori, M.Sano, Y.Shimatani and Y.Okazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1351.
  - 7) 井上道雄, 森 一美: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (斎藤恒三編), (1971), [日本鉄鋼協会].
  - 8) T.Kai, K.Okohira, M.Hirai, S.Murakami and N.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1946.
  - 9) Y.Sundberg: *Scand. J. Metall.*, **7** (1978), 81.
  - 10) S.Mukawa and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 207.
  - 11) S.Ohguchi, D.G.C.Robertson, B.Deo, P.Grieverson and J.H.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 202.
  - 12) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 1322.
  - 13) *Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition*, The 19th Committee (Steelmaking), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Tokyo, (1984).
  - 14) E.T.Turkdogan: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 964.
  - 15) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.